I. Beiträge zur Kenntnis des Methylisoxazolons. II. Reduktion der Orthonitrobenzoesäure und der Orthonitromandelsäure.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Julius Sölling

aus **Essen** (Ruhr).

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1909.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und Hantzsch.

Leipzig, den 25. Februar 1909.

Der Procancellar.
Köster.

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546827_0089

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Beckmann,

erlaube ich mir an dieser Stelle für das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zu besonderem Danke bin ich auch den Herren Privatdozenten

Dr. G. Lockemann

und

Dr. G. Heller

verpflichtet, die mir die Anleitung zu dieser Arbeit gaben und mich bei derselben durch ihre Ratschläge in liebenswürdigster Weise unterstützten.

Inhalt.

Seite

I. Beiträge zur Kenntnis des Methylisoxazolons.

Einleitung 11

I. Darstellung des Methylisoxazolons 13

II. Versuche zur Darstellung eines Natriumsalzes und eines entsprechenden Kondensationsproduktes 14

III. Einwirkung von Brom auf Methylisoxazolon in essigsaurer Lösung 15

IV. Darstellung des Silbersalzes des Dibrommethylisoxazolons 19

V. Einwirkung verschiedener Reagentien auf Dibrommethylisoxazolon 20

a) Von Natrium 20

b) Von molekularem Silber 20

c) Von Natriumacetessigester 21

d) Von Natriummalonsäureester 23

e) Von KCN 23

VI. Einwirkung von Brom auf Methylisoxazolon in Chloroformlösung 23

VII. Darstellung des Silbersalzes des Monobrommethylisoxazolons 24

VIII. Einwirkung verschiedener Reagentien auf Monobrommethylisoxazolon 25

a) Von molekularem Silber 25

b) Von alkoholischer Kalilauge 25

IX. Weitere Versuche mit beiden Bromderivaten 25

a) Mit rauchender Salzsäure 25

b) Mit Phenylhydrazin 26

c) Mit Bromwasserstoff 29

d) Mit Brom 29

Zusammenfassung 29

II. Reduktion der Orthonitrobenzoesäure und der Orthonitromandelsäure.

I. Reduktion der o-Nitrobenzoesäure 35

II. Einleitung zur Reduktion der o-Nitromandelsäure 40

III. Darstellung des o-Nitromandelsäurenitrils 45
IV. Darstellung der o-Nitromandelsäure 46
V. Darstellung des N-Oxydioxindols 46
VI. Einwirkung von Natronlauge auf N-Oxydioxindol in der Kälte 49
a) Qualitative Untersuchung 49
b) Quantitative Untersuchungen 50
VII. Oxydation des N-Oxydioxindols 51
VIII. Acetylierung des N-Oxydioxindols 52
IX. Benzoylierung des N-Oxydioxindols 53
X. Reduktion des N-Oxydioxindols 54
XI. Einwirkung von Phenylhydrazin auf N-Oxydioxindol in essigsaurer Lösung 56
a) In der Wärme 56
b) In der Kälte 57
XII. Reduktion des aus N-Oxydioxindol mit Phenylhydrazin entstandenen Produktes 57
XIII. Einwirkung von Hydrazinsulfat auf N-Oxydioxindol bei Gegenwart von Natriumacetat 58
Zusammenfassung 61

Beiträge
zur Kenntnis des Methylisoxazolons.

Einleitung.

Die außerordentliche Reaktionsfähigkeit des Acetessigesters hat schon vielfach Veranlassung gegeben, ihn zu synthetischen Versuchen zu benutzen. Durch Reaktion mit Amin- und Hydrazinderivaten erwies er sich auch zur Gewinnung stickstoffhaltiger Verbindungen besonders geeignet.

Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetessigester wurde zuerst von C. Westenberger[1]) untersucht; seine Ergebnisse konnten jedoch von A. Hantzsch[2]) nur teilweise bestätigt werden. Außer einigen anderen komplizierten Verbindungen gewann Hantzsch als einfachstes Reaktionsprodukt in alkalischer Lösung β-Oximidobuttersäureanhydrid, welches er in Analogie zu dem kurz vorher von L. Claisen und W. Zedel[3]) aus Hydroxylamin und Benzoylessigester dargestellten Phenylisoxazolon als Methylisoxazolon bezeichnete:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 - COOC_2H_5 + NH_2OH$$

$$= \begin{array}{l} CH_3-\underset{\begin{array}{c}\|\\ N\end{array}}{C}-\underset{\begin{array}{c}|\\ CO\end{array}}{CH_2} + C_2H_5OH + H_2O. \\ \qquad\quad\;\; \diagdown\diagup \\ \qquad\qquad O \end{array}$$

---

[1]) Berl. Ber. **16,** 2996 (1883).

[2]) Berl. Ber. **24,** 497 (1891).

[3]) Berl. Ber. **24,** 140 (1891).

Von R. Uhlenhuth[1]) wurden dann die Isoxazolone näher untersucht; er fand, daß das Methylisoxazolon große Neigung hat, unter Abspaltung von Wasser bimolekulare Verbindungen zu bilden. So haben zum Beispiel die Salze nach Uhlenhuth die Konstitution:

$$(C_8H_7O_3N_2)\ Me.$$

Im Zusammenhang mit anderen Arbeiten ging mein Bestreben dahin, das Methylisoxazolon zu synthetischen Versuchen zu verwenden. Zu diesem Zwecke schien es am geeignetsten zunächst Halogenderivate darzustellen, die bisher noch nicht beschrieben waren. Durch Umsetzung mit anderen Stoffen sollten dann entsprechende Verbindungen gewonnen werden.

[1]) Ann. Chem. **296,** 33 (1897).

I.

Darstellung des Methylisoxazolons.

Zur Darstellung des Methylisoxazolons verfuhr ich anfangs nach der Vorschrift von A. Hantzsch[1]):

$1^1/_3$ Mol. salzsaures Hydroxylamin werden in Wasser gelöst und mit Natronlauge neutralisiert. Nachdem dasselbe Volumen der angewendeten Lauge nochmals hinzugefügt ist, wird die Lösung auf 40^0—50^0 erwärmt. Hierzu setzt man portionenweise ohne Kühlung ein Mol. Acetessigester. Nach mehrstündigem Stehen wird konzentrierte Salzsäure hinzugemischt, bis Methylisoxazolon ausfällt. Auf diese Weise wird eine Ausbeute von $40^0/_0$ Rohprodukt erzielt.

Da die Darstellung auf diese Weise, wie auch schon Hantzsch angibt, bisweilen mißlingt, so suchte man durch Abänderung der Versuchsbedingungen zu einem zuverlässigeren Verfahren zu gelangen, was auf folgende Weise gelang:

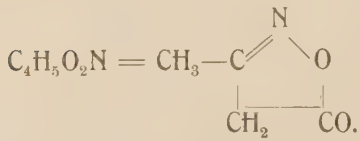
Statt Natronlauge wurde etwas mehr als die berechnete Menge Pyridin genommen, ferner der Lösung Alkohol zugesetzt, da dadurch das Methylisoxazolon leichter kristallinisch ausfällt und endlich dieselbe nicht erwärmt, sondern ungefähr 8—14 Tage stehen gelassen und täglich umgeschüttelt. Statt konzentrierter Salzsäure wurde verdünnte genommen und bei dieser Darstellung günstigere Resultate erzielt. Die Ausbeute betrug 50—$57^0/_0$.

Das erhaltene Methylisoxazolon ist stets mit etwas Methylglyoxim verunreinigt. Um chemisch reines Produkt

[1]) Berl. Ber. **24**, 495 (1891).

zu erhalten, wird dasselbe mit Baryumkarbonat in Wasser erhitzt und aus der ins Filtrat gehenden Baryumsalzlösung durch Salzsäure wieder ausgeschieden.

$$CH_3COCH_2COOC_2H_5 + NH_2OH \cdot HCl + C_5H_5N$$
$$= C_2H_5OH + C_5H_5N \cdot HCl + H_2O + C_4H_5O_2N.$$



Der Schmelzpunkt des reinen Methylisoxazolons liegt bei 169°—170°. Das Produkt ist ein kristallinisches, rein weißes Pulver, welches leichtlöslich in heißem Wasser wie auch in Alkohol ist, dagegen unlöslich in Chloroform, Benzin, Äther und kaltem Wasser.

II.

Versuche zur Darstellung eines Natriumsalzes und eines entsprechenden Kondensationsproduktes.

a) In Äther-Alkohollösung.

Ein Mol. Methylisoxazolon, welches in wasserfreiem ätherischem Alkohol gelöst war, wurde mit dreifach atomistischer Menge Natriummetall zunächst in der Kälte versetzt. Nach dem Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbade wurde auf ein Molekül der Verbindung ein Atom Jod eingetragen. Nach Filtration des ausgefallenen Jodnatriums wurde trockenes Salzsäuregas eingeleitet, welches das übrige Natrium als Natriumchlorid ausscheiden sollte. Es wurde nochmals filtriert und nach Zusatz von Wasser der Äther und Alkohol abgedampft. Die auf dem Filter gesammelten Kristalle, welche sich in der Kälte in Wasser ausgeschieden hatten, waren identisch mit dem Ausgangsprodukt. Ein anderer Versuch war folgender:

b) In Benzollösung.

Das in Benzol soweit wie möglich gelöste Methylisoxazolon wurde mit metallischem Natrium versetzt und mehrere Tage auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Die vom Natrium getrennte Mischung reagierte nicht mit Jod, also ein Zeichen, daß Natrium nicht chemisch gebunden war. Die erhaltenen Kristalle zeigten dieselben Eigenschaften wie das Ausgangsprodukt.

III.

Einwirkung von Brom auf Methylisoxazolon.

Nach verschiedenen Vorversuchen wurden folgende Bedingungen als die besten gefunden:

1,0 g Methylisoxazolon wurde in wenig Eisessig gelöst und mit 1,6 g oder 0,53 ccm Brom (auf ein Molekül Substanz zwei Atome Brom), ebenfalls in Eisessig gelöst, allmählich versetzt. Die Bromfarbe verschwindet sofort. Darauf wird die Lösung so lange mit Wasser versetzt, bis eine bleibende, milchige Abscheidung erfolgt und sogleich in eine Kältemischung gesetzt. Nach kurzer Zeit, sowie eine kristallinische Abscheidung erfolgt ist, werden die Kristalle abfiltriert und getrocknet.

Das entstandene Produkt zersetzt sich leicht und muß möglichst in dunklen Gläsern aufbewahrt werden. Zur weiteren Reinigung aus Petrolbenzin umkristallisiert, war es etwas weniger leicht zersetzlich. Die Substanz stellt ein rein weißes, kristallinisches Pulver dar, das sich leicht in Benzol, Alkohol, Äther, heißem Petrolbenzin und Chloroform löst, unlöslich dagegen in Wasser ist. Die Kristalle haben die Form von Stäbchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 71°. Aus 1,0 g Ausgangsmaterial und 1,6 g Brom war die Ausbeute 1,55 g.

Quantitativer Bromierungsversuch.

Um darüber Aufklärung zu verschaffen, ob bei diesem Bromierungsvorgange eine einfache Substitution von Wasser-

stoff durch Brom stattfinde, oder ob etwa gleichzeitig Bromwasserstoff addiert werde, wurde ein quantitativer Versuch angestellt. Durch Bestimmung des bei der Reaktion frei werdenden Bromwasserstoffs ließ sich die Frage entscheiden.

0,50 g Methylisoxazolon (1 Mol.) wurden, in Eisessig gelöst, mit 0,8 g Brom (2 Atome) in der beschriebenen Weise behandelt. Nach Abfiltrieren des Bromproduktes blieb das Filtrat über Nacht stehen und wurde alsdann noch einmal filtriert. Bei der angewendeten Menge wären zur Ausfällung des entstandenen HBr (1 Mol.) 0,86 Silbernitrat notwendig gewesen. Es wurde aber eine wässrige Lösung von 0,95 g Silbernitrat hinzugesetzt, wobei sich sogleich Silberbromid und daneben etwas Silberacetat ausschied. Der Niederschlag wurde durch wiederholtes Auswaschen mit heißem Wasser vom Acetat befreit und ergab 0,9755 g Ag Br statt der theoretisch berechneten Menge von 0,9482 g.

Hieraus geht hervor, daß lediglich eine Substitution durch Brom stattfindet, unter Freiwerden der Hälfte als Bromwasserstoff.

Durch die Analyse wurden folgende Werte erhalten:

0,1071 g Substanz ergaben 8,1 ccm feuchten Stickstoff (16,5°, 746 mm), entsprechend 8,65 % N.

0,2065 g Substanz ergaben 0,2282 g Ag Br, entsprechend 46,97 % Br.

0,1649 g Substanz ergaben 0,1716 g CO_2, entsprechend 28,38 % C.

0,0955 g Substanz ergaben 0,0160 g H_2O, entsprechend 1,87 % H.

Hiernach berechnet sich die Formel: $C_8H_6O_3N_2Br_2$.

Ber.:	C 28,40	H 1,79	N 8,30	B 47,31.
Gef.:	C 28,38	H 1,87	N 8,65	Br 46,97.

Für die Molekulargewichtsbestimmung wurde zuerst die Siedepunktsmethode zu Hilfe genommen, doch stellte

es sich bald heraus, daß sich das Bromprodukt in der Hitze zersetzte und keine genauen Resultate ergeben konnte. Die Gefriermethode eignete sich daher besser.

Als Lösungsmittel wurde Benzol gewählt. K = 51.

g Benzol	g Substanz	δ	Mol.-Gew. gef.
13,8	0,1465	0,150	741
	0,1272	0,135	715

Bei einer anderen Molekulargewichtsbestimmung in gefrierendem Eisessig wurden folgende Zahlen erzielt: K = 39.

g Eisessig	g Substanz	δ	Mol.-Gew. gef.
15,0	0,0823	0,066	729
	0,0912	0,078	684

Als Mittel der Bestimmungen wurde 717 angenommen.

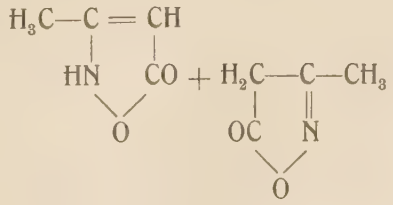
Berechnet für $C_8H_6N_2Br_2O_3 = 338$.

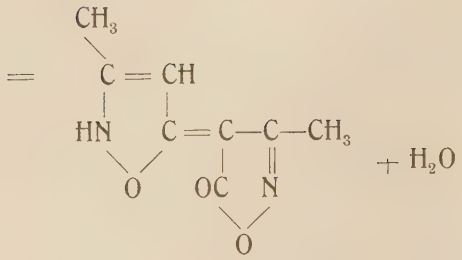
Demnach ist das Bromprodukt als bimolekular anzusehen.

Bei der Entstehung des Bromderivates haben sich zwei Moleküle Methylisoxazolon unter Wasserabspaltung kondensiert:

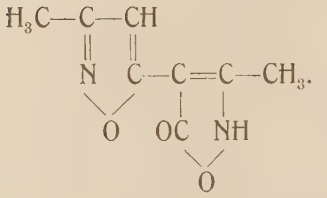
$$2\,C_4H_5O_2N + 2\,Br_2 = C_8H_6N_2Br_2O_3 + 2\,HBr + H_2O.$$

Strukturchemisch kann man sich den Vorgang der Anhydridbildung in der Weise vorstellen, daß zwei Moleküle des Methylisoxazolons sich gegenseitig unter Abgabe von Wasser binden.





oder



In beiden Fällen würden außer den 6 Wasserstoffatomen der beiden Methylgruppen ein Imid-Wasserstoff und ein an einen tertiären Kohlenstoff gebundener Wasserstoff im Molekül enthalten sein. Nach den Untersuchungen von Uhlenhuth ist in den Salzen das Metall am Stickstoff gebunden, und zwar ist der bimolekulare Komplex einwertig; das würde mit obiger Formulierung übereinstimmen.

Von G. Epprecht[1]) ist das Verhalten des Acetessigesters beim Bromieren eingehend studiert und im Gegensatz zu I. U. Nef[2]) gefunden, daß das Brom zunächst immer in die endständige Methylgruppe (γ-Stellung) eintritt und erst bei weiterem Bromieren in die α-Stellung

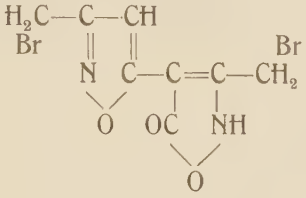
$$CH_3—CO—CH_2—COOC_2H_5 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2Br—CO—CH_2—COOC_2H_5 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2Br—CO—CHBr—COOC_2H_5.$$

---

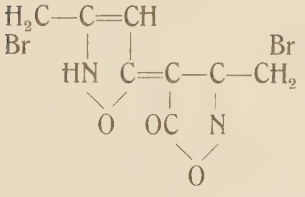
[1]) Ann. Chem. **278**, 69 (1894).
[2]) Ann. Chem. **266**, 52 (1891).

Nur bei Einwirkung des Broms auf eine α-Metall-(Kupfer)-Verbindung entsteht sogleich auch α-Bromacetessigester.

In Analogie zu diesem Verhalten würden wir bei dem hier vorliegenden Acetessigesterderivat ebenfalls anzunehmen haben, daß das Brom auf die endständigen Methylgruppen substituierend wirkt. Daraus würde sich als Strukturformel für das Dibromderivat ergeben:



oder



$$2\,C_4H_5O_2N + 2\,Br_2 = C_8H_6N_2Br_2O_3 + 2\,HBr + H_2O.$$

IV.

IV. Darstellung des Silbersalzes des Dibromderivates.

1,0 g Dibromprodukt wurde in möglichst wenig Alkohol gelöst und mit wässriger Silbernitratlösung im Überschuß versetzt. Das Silbersalz fiel aus und wurde nach dem Auswaschen mit genügend Wasser getrocknet.

Das entstandene Produkt ist ein gelbes, sehr leicht zersetzliches Pulver, welches in fast allen Lösungsmitteln unlöslich ist, wie z. B. in heißem und kaltem Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol und Petrolbenzin. In NH_3 löslich, durch Säuren wieder ausgeschieden. Durch die Analyse wurde folgender Silbergehalt festgestellt:

0,2429 g Substanz ergaben 0,1653 g AgBr, entsprechend 39,06 % Ag.

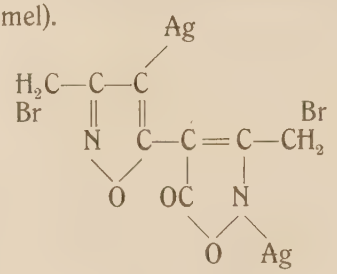
Hiernach kommen auf ein Molekül Dibromprodukt zwei Atome Silber.

$C_8H_4Ag_2N_2Br_2O_3$.

Ber. Ag = 39,11 %.

Gef. Ag = 39,06 %.

Von den beiden Silberatomen würde eins am Stickstoff und eins am Kohlenstoff gebunden sein. (Siehe obige Strukturformel).



V.

Einwirkung verschiedener Reagentien auf das Dibromderivat.

a) Von Natrium.

Zu diesem Zwecke wurde 0,5 g Substanz in Äther aufgelöst und mit 1,0 g Natriummetall in Drahtform versetzt. Nach zweitägigem Erwärmen wurde Alkohol zugesetzt, um das überschüssige Natrium zu lösen, mit Essigsäure angesäuert und nach Zusatz von Wasser der Äther und Alkohol abgedampft. Die nun mit Äther ausgezogenen Kristalle zeigten dieselben Eigenschaften wie das Ausgangsprodukt. Das Natrium hatte also nicht eingewirkt.

b) Von molekularem Silber.

Die Darstellung des molekularen Silbers geschah nach der Vorschrift von J. Wislicenus[1]).

[1]) Ann. Chem. **149**, 220 (1869).

Eine abgewogene Menge Dibromderivat wurde in Benzol gelöst und mit der gleichen Menge des molekularen Silbers zwei bis drei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit abgegossen und mit frischem molekularem Silber von neuem erwärmt. Das Silber schien aber nicht genügend auf das Dibromderivat eingewirkt zu haben. Bei einem Versuche bei höherer Temperatur in Toluol trat jedoch teilweise Zersetzung ein.

c) Von Natriumacetessigester.

1,4 g Dibromderivat wurden in Äther aufgelöst und mit 1,0 g Natriumacetessigester, welcher in wenig Alkohol gelöst war, versetzt. Nach kurzer Zeit wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert, in Wasser aufgelöst und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, worauf die freie Säure ausfiel. Das erhaltene Produkt wurde zur Reinigung aus Wasser umkristallisiert.

Die Substanz stellt ein rein weißes, sehr leichtes, kristallinisches Pulver dar, welches leichtlöslich ist in heißem Wasser, Benzol, Äther, Alkohol, Chloroform, Eisessig und Aceton, dagegen schwerlöslich in kaltem Wasser und unlöslich in Ligroïn und Benzin. Die Kristalle zeigen unter dem Mikroskope die Form langer dünner Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 138°. Die Ausbeute aus 1,4 g angewendeter Substanz betrug 0,7 g.

Durch die Analyse wurden folgende Werte erzielt:

0,1508 g Substanz ergaben 0,2050 g CO_2 und 0,0295 g H_2O.

0,2169 g Substanz ergaben 0,1580 g AgBr.

0,1157 g Substanz ergaben 11,15 ccm feuchten Stickstoff (18°, 748 mm).

$C_8H_5N_2BrO_3$.

Ber.	C 37,34	H 1,96	N 10,92	Br 31,10
Gef.	C 36,92	H 2,19	N 10,95	Br 30,88.

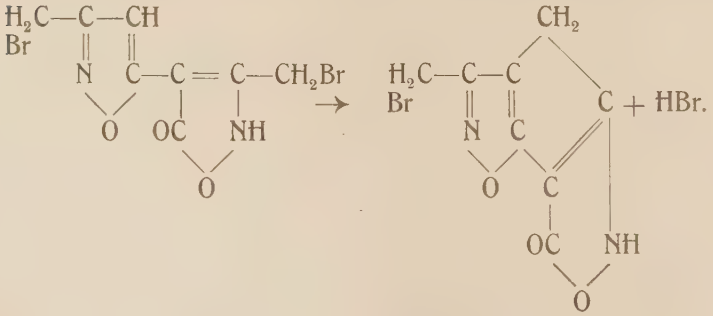
Für die Molekulargewichtsbestimmung wurde die Siedemethode gewählt und als Lösungsmittel Aceton genommen. K = 17,1.

g Aceton	g Substanz	δ	Mol.-Gew. gef.
10,0	0,1206	3,085	374
	0,1616	3,1575	378
	0,1538	3,255	331

Die für das Molekulargewicht ermittelten Zahlen sind zwar bedeutend höher, während für das einfache Molekül 257 berechnet wurde, erreichen aber nicht den doppelten Wert.

Bei der Einwirkung des Natriumacetessigesters auf das Dibromprodukt ist also das Acetessigestermolekül als solches gar nicht mit in Reaktion getreten; seine Natriumverbindung hat lediglich in der Weise wie etwa Natriumalkoholat gewirkt, daß sie Bromwasserstoff abspaltete und so aus dem Dibromderivat ein Monobromderivat bildete.

Nach der oben erörterten Strukturformel würden wir uns die Abspaltung von HBr innerhalb des molekularen Komplexes unter Ringbildung vorzustellen haben, in folgender Weise:



$$C_8H_6N_2Br_2O_3 = C_8H_5N_2BrO_3 + HBr.$$

Da sich hier ein Fünfring bildet, so ist die große Neigung zur Abspaltung des reinen Broms als HBr ver-

ständlich. Das entstandene Monobromprodukt würde also als Cyklopentadienderivat aufzufassen sein.

d) Von Natriummalonsäureester.

1,6 g Substanz wurden in ätherischer Lösung mit einem Gramm Natriummalonsäureester zusammengebracht und in der oben beschriebenen Weise behandelt. Es wurde dasselbe Monobromderivat erhalten.

e) Von KCN.

Durch Einwirkung von KCN auf das Dibromderivat hoffte man ein Nitril erhalten zu können, um daraus die entsprechende Säure zu gewinnen. 1,0 g Substanz wurde in Alkohol gelöst und mit 0,5 g KCN, welches in möglichst wenig Wasser gelöst war, versetzt. Nach sechsstündigem Erhitzen am Rückflußkühler auf dem Wasserbade wurde wässrige Kalilauge hinzugesetzt und dann weitere sechs Stunden erhitzt. Die klare Lösung wurde nach Zusatz von Wasser so weit eingedampft, bis eine breiige Masse entstand. Die beim Erkalten gebildeten Kristalle wurden von der Mutterlauge getrennt, in Wasser gelöst und nach der Filtration mit Salzsäure angesäuert. Es fiel eine weißlich kristallinische Masse aus, welche zur Reinigung aus Wasser umkristallisiert wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 137°. Das erhaltene Produkt zeigte ein gleiches Verhalten den Lösungsmitteln gegenüber wie das Monobromderivat und ergab auch beim Zusammenschmelzen mit demselben keine Erniedrigung, war also identisch mit demselben. KCN hatte also nicht so gewirkt, wie man es hätte annehmen können.

VI.

Darstellung des Monobromderivates durch Bromieren des Methylisoxazolons in Chloroformlösung.

Das Monobromderivat kann auch aus dem Methylisoxazolon durch Einwirkung von Brom direkt gewonnen werden,

wie bei einem in Chloroformlösung angestellten Versuch festgestellt wurde.

0,5 g Methylisoxazolon wurden fein zerrieben, mit Chloroform geschüttelt und allmählich mit 0,8 g Brom, ebenfalls in Chloroform, versetzt. Das Methylisoxazolon ging in Lösung; beim Stehen über Nacht aber schieden sich weiße Kristalle ab, die sich durch Schmelzpunkt (138°) und sonstige Eigenschaften als das Monobromderivat erwiesen.

Diese Entstehung ist wohl auf die Weise zu deuten, daß sich zunächst, wie in Eisessiglösung, das Dibromprodukt bildet und dieses dann bei längerem Stehen in der Chloroformlösung spontan HBr abspaltet und so in das Monobromprodukt übergeht.

VII.

Darstellung des Silbersalzes des Monobromderivates.

Zu einer heißen, wässrigen Monobromderivatlösung wurde heiße, wässrige Silbernitratlösung im Überschuß hinzugesetzt. Beim Erkalten schied sich das Silbersalz völlig aus.

Das Silbersalz ist ein rein weißes, hygroskopisches Pulver, welches in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist, wie z. B. in Benzol, Alkohol, Äther, Eisessig, Petrolbenzin, Chloroform, Essigäther und kaltem Wasser, dagegen in heißem Wasser in Spuren löslich.

Der Silbergehalt wurde mit KBr und rauchender Salpetersäure durch Erhitzen im Bombenrohr bestimmt.

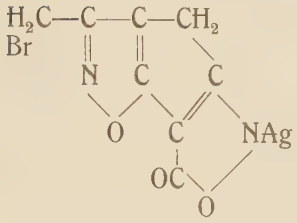
0,3107 g Substanz ergaben 0,1586 g AgBr.

$C_5H_4N_2BrO_3Ag$:

Ber. Ag 29,65 %.
Gef. Ag 29,32 %.

Hieraus geht hervor, das sich ein Monosilbersalz des Monobromproduktes gebildet hat von der Formel:

oder $C_8H_4N_2BrO_3Ag$,



Aus dieser Strukturformel geht ohne weiteres hervor, daß sich nur ein Monosalz des Monobromproduktes bilden kann, da das zweite durch Metall ersetzbare H-Atom durch die HBr-Abspaltung unter Ringschluß verschwunden ist.

VIII.

Weitere Versuche mit dem Monobromderivat.

a) Einwirkung von molekularem Silber.

Der Versuch, molekulares Silber auf Monobromderivat in wässriger Lösung im Bombenrohr einwirken zu lassen, scheiterte, da sich das Produkt dabei zersetzte.

b) Verseifungsversuch mit alkoholischer Kalilauge.

1,0 g Substanz wurde mit alkoholischer Kalilauge im Bombenrohr bis auf 100° erhitzt. Hierbei entstand, wie sich nachher herausstellte, nur das Kaliumsalz des Monobromderivates, welches sich in Wasser leicht löste und beim Ansäuern wieder das freie Bromprodukt ausschied. Eine Veränderung hatte also nicht stattgefunden.

IX.

Weitere Versuche mit beiden Bromderivaten.

a) Einwirkung von rauchender Salzsäure im Bombenrohr bei Gegenwart von Alkohol.

1,0 g Dibromprodukt wurde im Bombenrohr mit 10 ccm Alkohol und 10 ccm rauchender Salzsäure zusammengebracht und langsam auf 100° erhitzt. Nach einer halben

bis dreiviertel Stunde hörte man mit dem Erhitzen auf. Die wasserklare Flüssigkeit trübte sich auf Zusatz von Wasser und schied nach einiger Zeit eine weiße Kristallmasse aus, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser einen Schmelzpunkt von 138° zeigte.

Daraus ergab sich, daß auf diese Weise ebenfalls das Monobromprodukt hergestellt werden konnte.

Wurde nun das Monobromderivat mit rauchender Salzsäure und Alkohol im Bombenrohr zusammengebracht und dreiviertel Stunde bei einer Temperatur von 136°—138° erhitzt, so erhielt man eine bräunliche Flüssigkeit, die nach Zusatz von Wasser und Abdampfen des Alkohols sich trübte und allmählich eine Kristallmasse ausschied. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser, Wiederauflösen in Methylalkohol und Fällen durch Wasser wurde eine weiße Kristallmasse erzielt. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz in Wasser mit Baryumkarbonat erhitzt und aus der ins Filtrat gehenden Baryumsalzlösung auf Zusatz von Salzsäure wieder ausgefällt und zeigte nun einen Schmelzpunkt, der bei 169° lag.

Die entstandene Substanz war vollständig bromfrei geworden und zeigte das gleiche Verhalten wie Methylisoxazolon. Mit letzterem zusammengeschmolzen, gab es keine Erniedrigung; auch den Lösungsmitteln gegenüber verhielt es sich ebenso. Die Analysen zeigten dieselben Werte.

Man kann also sowohl aus dem Dibromderivat das Monobromderivat auf diese Weise herstellen, als auch aus dem Monobromderivat das Methylisoxazolon.

Wird das Dibromderivat im Bombenrohr bei Gegenwart von rauchender Salzsäure und Alkohol allmählich auf eine Temperatur von 136°—138° gebracht, so erhält man aus dem Bibromderivat direkt das Methylisoxazolon.

b) Einwirkung von Phenylhydrazin.

10 g Dibromdimethylisoxazolon (1 Mol.) wurden in Äther gelöst und mit 6,35 g Phenylhydrazin (2 Mol.) ebenfalls

in Äther gelöst, versetzt und zwar unter starker Kühlung, da die Reaktion sonst zu stürmisch vor sich geht. Der entstandene Niederschlag besteht zum Teil aus bromwasserstoffsaurem Phenylhydrazin (218°) ($C_6H_5N_2H_4Br$), zum Teil aus einem anderen Produkte. Um nun das bromwasserstoffsaure Phenylhydrazin herauszuschaffen, wurde der ganze Niederschlag in Natronlauge aufgelöst und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Auf diese Weise blieb das Phenylhydrazin in Lösung, während nur der andere Teil sich ausschied. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser wurde die Substanz in Natronlauge nochmals gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt. Aus einem quantitativen Versuche, der gemacht wurde, ersah man, daß nur ein Molekül Phenylhydrazin eingewirkt hatte. Aus 10,0 g Dibromderivat und 7,0 g Phenylhydrazin in gleichen Teilen Alkohol und Äther gelöst, waren 5,7 g bromwasserstoffsaures Phenylhydrazin entstanden, statt der berechneten 5,58 g. (1 Mol.)

Das entstandene Produkt zeigte bei näherer Prüfung große Ähnlichkeit mit dem Monobromderivat. Eine Mischung derselben gab keine Schmelzpunktserniedrigung. Die Analysen ergaben dieselben Werte.

Es war also nur ein Bromwasserstoff ausgetreten, aber kein Phenylhydrazin in die Verbindung eingetreten. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Monobromderivat wurde 1,0 g des letzteren Produktes in wasserfreiem Alkohol gelöst und mit 0,41 g Phenylhydrazin versetzt. Jetzt wurde die Mischung aber auf dem Wasserbade dreiviertel Stunde erhitzt und nach dem Erkalten wasserfreier Äther hinzugefügt, um das bromwasserstoffsaure Phenylhydrazin, welches sich gebildet hatte, auszuscheiden. Nach dem Filtrieren wurde die Flüssigkeit mit Wasser versetzt und der Alkohol abgedampft. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure schied sich in der Kälte eine gelblichweiße Kristallmasse aus, welche in Natronlauge aufgelöst und mit verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt wurde. Nach nochmaligem Um-

kristallisieren aus Wasser blieb das Produkt immer noch gelblich und konnte auch durch noch so häufiges Umkristallisieren nicht von der gelblichen Farbe befreit werden. Unter dem Mikroskope zeigte die Substanz längliche Nadeln und hatte einen Schmelzpunkt, der bei 160° lag. Das Produkt war bromfrei und gab beim Zusammenschmelzen mit Methylisoxazolon keine Erniedrigung. Die Analysenwerte stimmten zwar nicht gut überein, aber dies mag wohl daran gelegen haben, daß das Produkt von der gelblichen Beimischung nicht zu befreien war, welches wahrscheinlich nur anhaftendes Phenylhydrazin gewesen ist. Jedenfalls ist es in der Hauptsache aber identisch mit dem Methylisoxazolon.

Nach dem Einleiten von Bromwasserstoff in die wässrige Lösung des erhaltenen Produktes ging die gelbe Farbe verloren und die Analysen gaben nun die richtigen Werte für Methylisoxazolon.

$C_4H_5O_2N.$

Ber. C 48,48 H 5,05 N 14,14 %.

Gef. C 48,29 H 5,08 N 14,50 %.

Der Übergang des Dibromderivates in das Monobromderivat besteht ja in einer einfachen Abspaltung von HBr, welche sehr leicht von statten geht und durch die verschiedensten Reagentien bewirkt wird, so durch Natriumacetessigester, Natriummalonester, Kaliumcyanid, rauchende Salzsäure bei 100°, Phenylhydrazin in der Kälte. Wenn aber das Monobromderivat in die Ausgangsverbindung Methylisoxazolon übergeführt werden soll, so muß außer Anlagerung von Wasser und Abspaltung von Bromwasserstoff Reduktion stattfinden.

Durch Reaktionsgleichungen werden die Vorgänge folgendermaßen augedrückt:

$$C_8H_6Br_2N_2O_3 = C_8H_5BrN_2O_3 + HBr.$$

$$C_8H_5BrN_2O_3 + H_2O + 4\,H = 2\,C_4H_5NO_2 + HBr.$$

Diese Reduktion wird durch Phenylhydrazin in der Wärme bewirkt; sie findet auch beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure auf 136°—138° statt, obwohl hierbei kein eigentliches Reduktionsmittel zugegen ist. Bei der höheren Temperatur muß also die Tendenz zur Bildung des einfachen Isoxazolonmoleküls sehr groß sein. Dies zeigt sich auch ganz besonders bei folgendem Versuche.

c) Einwirkung von HBr.

Wurde in beide Bromderivate, welche jedes für sich in Chloroform gelöst waren, Bromwasserstoff eingeleitet, so wurde kein HBr aufgenommen, sondern sogar das in beiden enthaltene Brom als Bromwasserstoff herausgenommen. Bei einer Addition von HBr an ungesättigte Verbindungen tritt das Br an dasjenige C-Atom, welches weniger H-Atome hat. Auf diese Weise wollte man über die Konstitution der beiden Produkte Aufschluß erhalten. Bei dem Vorgang wurden die Produkte gespalten und es entstand in beiden Fällen das Ausgangsprodukt, nämlich Methylisoxazolon. Diese Spaltung geschah auch, selbst wenn HBr in die durch Kältemischungen gekühlten Lösungen eingeleitet wurde.

d) Einwirkung von Brom.

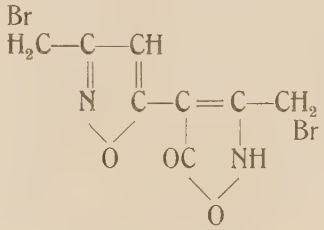
Zu je einem Molekül Monobromderivat, welches in Chloroform gelöst war, wurden zwei Atome Brom hinzugefügt. Es entstand Dibromderivat mit dem Schmelzpunkt von 71°.

Zusammenfassung des ersten Teiles.

1. Die Darstellung des Methylisoxazolons wurde abgeändert und dadurch die Ausbeute erhöht.

2. Durch Einwirkung von Brom auf Methylisoxazolon in Eisessiglösung entsteht ein Bromderivat vom Schmelz-

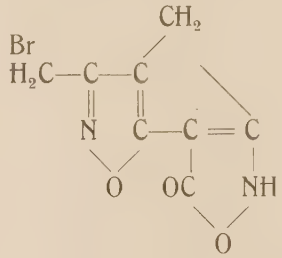
punkte 71°. Es hat die Zusammensetzung $(C_8H_6N_2Br_2O_3)_2$ und die Konstitution:



Dieses Dibromdianhydromethylisoxazolon reagiert weder mit Natrium noch glatt mit metallischem Silber.

3. Dieses Dibromderivat liefert ein Silbersalz von der Zusammensetzung $C_8H_4Ag_2N_2Br_2O_3$.

4. Durch Einwirkung von Natriumacetessigester, Natriummalonester, Kaliumcyanid entsteht aus dem Dibromderivat unter Abspaltung von HBr Monobromdianhydromethylisoxazolon vom Schmelzpunkt 138°; dabei tritt wahrscheinlich ein intramolekularer Ringschluß von 5 C-Atomen ein:



5. Dieses Monobromderivat liefert ein Silbersalz von der Zusammensetzung $C_8H_4AgN_2BrO_3$.

6. Das Monobromderivat entsteht bei Einwirkung von Brom auf Methylisoxazolon in Chloroformlösung und eintägigem Stehen direkt.

7. Durch Einwirkung von alkoholischer, rauchender Salzsäure im Bombenrohr reagiert bei 100° nur das Dibrom-

derivat unter Abspaltung von HBr und Bildung von Monobromderivat; dieses reagiert bei 136°—138° unter Abspaltung von HBr, Anlagerung von H_2O und Reduktion zu Methylisoxazolon, welches auch aus dem Dibromderivat bei 136°—138° direkt entsteht.

8. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin gibt das Dibromderivat in der Kälte HBr ab und geht in das Monobromderivat über. Dieses liefert dann in der Hitze Methylisoxazolon.

9. Durch Einwirkung von HBr in Chloroformlösung geben beide Bromderivate bei gewöhnlicher Temperatur und in Eiskühlung wieder Methylisoxazolon.

10. Durch Einwirkung von Brom in Chloroformlösung entsteht aus dem Monobromderivat das Dibromderivat.

Reduktion der Orthonitrobenzoesäure und der Orthonitromandelsäure.

I.

Reduktion der o-Nitrobenzoesäure.

Bisher liegen über diese Reaktion folgende Untersuchungen vor.

Die Reduktion der o-Nitrobenzoesäure ist von Beilstein und Kuhlberg[1]) mittelst Zinn und Salzsäure ausgeführt worden. Sie reden allerdings von m-Nitrobenzoesäure, aber aus den Eigenschaften derselben, sowie des Reduktionsproduktes ergibt sich, daß sie die o-Verbindung in Händen hatten. Gewonnen wurde dieselbe durch Oxydation einer der beiden durch Nitrierung erhaltenen Nitrozimmtsäuren; da diese aber bekanntlich ein Gemenge von o- und p-Verbindung darstellen, so ergibt sich daraus ebenfalls, daß nicht die m-Nitrobenzoesäure reduziert wurde. Ferner haben sie die erhaltene Amidobenzoesäure durch salpetrige Säure in Salicylsäure übergeführt, deren Konstitution ja keinem Zweifel mehr unterliegt.

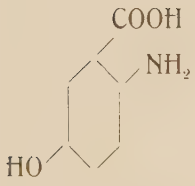
Bei dieser Reduktion der o-Nitrobenzoesäure mit Zinn und Salzsäure entsteht Anthranilsäure.

Ein anderes Produkt erhält man aus der o-Nitrobenzoesäure, wenn man dieselbe in schwefelsaurer Lösung der Elektrolyse unterwirft. Gattermann[2]) fand, daß dabei Oxyanthranilsäure entsteht.

---

[1]) Ann. Chem. **163,** 138 (1872).

[2]) Gattermann, Berlin. Ber. **27,** 1933 (1894).



Darstellung der o-Nitrobenzoesäure.

Die Darstellung der o-Nitrobenzoesäure geschah durch Oxydation des o-Nitrobenzaldehyds mit Kaliumpermanganat. Zu diesem Zwecke wurde eine beliebige Menge o-Nitrobenzaldehyd mit verdünnter Natronlauge übergossen und nach und nach unter Umrühren mit einer warmen konzentrierten Lösung von Kaliumpermanganat in Wasser versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Durch Zusatz von einigen Tropfen Alkohol wurde das im Überschuß vorhandene Kaliumpermanganat unwirksam gemacht und das Ganze filtriert. Die klare Lösung wurde mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis die o-Nitrobenzoesäure ausfiel. Nach der Filtration des Niederschlages wurde derselbe aus Wasser umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 147°.

Reduktion der o-Nitrobenzoesäure mit Zinkstaub und Essigsäure.

Wird die Säure in Essigsäure suspendiert und Zinkstaub eingetragen, so geht sie als Zinksalz in Lösung, wird aber nur schwer angegriffen. Leichter erfolgt Reduktion, wenn man von vornherein essigsaures Natron zur Lösung der Nitrosäure zugibt; dem entspricht folgende Arbeitsweise: 2,0 g o-Nitrobenzoesäure werden mit 6,0 g Eisessig, 6,0 g Wasser und 1,5 g Natriumacetat in Lösung gebracht und 2,0 g Zinkstaub eingetragen, wobei die Temperatur auf 35°—40° steigen muß, da bei niederer Temperatur die Reaktion nur sehr langsam fortschreitet.

Es bildet sich ein Niederschlag eines Zinksalzes, dessen Menge bei mehrstündigem Stehen noch zunimmt. Man verdünnt mit etwas Wasser und filtriert ab (Filtrat A.). Durch Erwärmen mit Sodalösung wird das Zinksalz zersetzt und aus dem Filtrat durch Ansäuern das Reduktionsprodukt erhalten. Zur weiteren Reinigung wurde dasselbe mit Aceton extrahiert und dann nochmals aus 75% Essigsäurelösung umkristallisiert. Beim zweiten Lösen verdünnt man das Filtrat zweckmäßig mit etwas Wasser, worauf sich die Substanz in farblosen Nadeln allmählich abscheidet. Der Schmelzpunkt, der vorher bei 230° lag, stieg jetzt auf 250°. Die Zersetzung beginnt schon bei 230°, während die Substanz erst bei 250° unter Aufschäumen schmilzt.

0,1517 g Substanz ergab 0,3534 g CO_2 und 0,0600 g H_2O.
0,2025 g Substanz ergab 16,8 ccm feuchten Stickstoff (766 mm und 12°).

$C_{14}H_{12}O_4N_2$:

Ber. C 61,76 H 4,41 N 10,28.
Gef. C 61,38 H 4,25 N 9,93.

Durch ihre Eigenschaften sowie die Analyse charakterisiert sich die Substanz als die von Grieß[1]) sowie Löwenherz[2]) beschriebene Benzidindikarbonsäure von der Formel

Die Ausbeute betrug demnach 10—15% der angewandten Nitrosäure.

Das Filtrat A wurde nun mit Salzsäure angesäuert, worauf sich eine schwach gelbe Säure in Menge von 20% des Ausgangsmaterials abschied. Dieselbe wurde in Aceton

[1]) Berl. Ber. **7**, 1612 (1874).
[2]) Berl. Ber. **25**, 2797 (1892).

gelöst und schied sich auf Zusatz des doppelten Volumens Chloroform allmählich in kurzen Kristallen wieder aus.

0,1512 g Substanz ergab 13,4 ccm feuchten Stickstoff (730,5 mm und 14,5°).
0,1772 g Substanz ergab 0,3796 g CO_2 und 0,0581 g H_2O.

$$HOOC \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\diagdown\,O\,\diagup}{N{-}{-}N} \cdot C_6H_4 \cdot COOH = C_{14}H_{10}N_2O_5:$$

Ber. C 58,74 H 3,49 N 9,79
Gef. C 58,42 H 3,67 N 9,98.

Durch Eigenschaften, Schmelzpunkt und Analyse erwies sich die Substanz als o-Azoxybenzoesäure[1]).

Die Bildung der Azoxyverbindung ist von höchstem Interesse für die Theorie der Entstehung dieser Substanzen. Bekanntlich haben E. Bamberger und Renauld[2]) gezeigt, daß die Azoxyverbindungen in glatter Reaktion bei der Kondensation von Nitrosoverbindungen mit Hydroxylaminkörpern entstehen, und es erscheint daher wahrscheinlich, daß auch bei den üblichen Darstellungsmethoden der Azoxykörper die primäre Bildung der beiden Komponenten vorangeht. Diese Erklärung hat sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen, seitdem G. Heller[3]) beim o-Nitromandelsäurenitril gefunden hat, daß in essigsaurer Lösung die gleichzeitige Bildung von Dihydroxylamin- und Hydroxylaminverbindung möglich ist. Dieser beobachtete Fall ist bisher ein singulärer, aber daß diese Reaktionsprodukte auch in anderen Fällen auftreten können, zeigt die vorliegende Reaktion. Hier ist die Doppelverbindung aus Dihydroxylamin- und Hydroxylaminkörper nicht beständig, sondern geht unter Austritt

---

[1]) Grieß, Berl. Ber. **7**, 1611 (1874); Uspensky, Journ. **23**, 89; Jaffé, H. **2**, 57; Homolka, Berl. Ber. **17**, 1903 (1884); Reissert, Berl. Ber. **29**, 656 (1896); Armaschewsky, Journ. **23**, 90.

[2]) Berl. Ber. **30**, 2278 (1897).

[3]) Berl. Ber. **39**, 2339 (1906); **41**, 373 (1908).

von zwei Molekülen Wasser in die stabile Azoxyverbindung über.

Durch weitere Reduktion und Umlagerung geht dann nach bekannter Umsetzung ein Teil der gebildeten Azoxyverbindung in die Benzidindikarbonsäure über.

Die übrigen Reaktionsprodukte der Nitrobenzoesäure wurden nicht untersucht; nach einer nicht publizierten Arbeit, die von Frank tee Pymann[1]) unter E. Bambergers Leitung angefertigt ist, soll o-Hydroxylaminbenzoesäure unter diesen Substanzen enthalten sein.

Reduktion der o-Nitrobenzoesäure in ammoniakalischer Lösung.

2,0 g o-Nitrobenzoesäure und 1,0 g Salmiak wurden in 10,0 g Wasser und 5,0 g (15 %) Ammoniak gelöst und nach und nach 2,0 g Zinkstaub unter Umrühren in die Lösung eingetragen. Hierbei darf die Temperatur aber 35°—40° nicht übersteigen. Nach längerem Stehen (12—14 Stunden) wurde das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis Kongopapier gebläut wurde. Der entstandene Niederschlag wurde nach mehrstündigem Stehen mit der Mutterlauge erhitzt und heiß filtriert, um etwa unveränderte Nitrobenzoesäure herauszulösen. Aus viel Wasser wurde alsdann das Produkt unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert.

Auf diese Weise hatte sich ebenfalls Azoxybenzoesäure gebildet. Der Schmelzpunkt lag bei 240°. Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des erhaltenen Produktes mit Phenylhydrazin bildete sich das bekannte Salz vom Schmelzpunkte 160°. Auch den Lösungsmitteln gegenüber verhielt sich die Substanz genau so wie die erwähnte Säure.

---

[1]) Z. physik. Chem. **56**, 400 (1906).

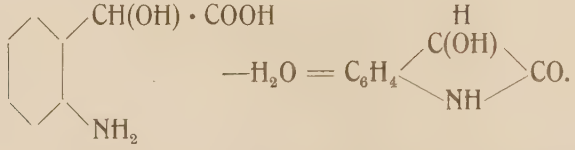
II.

Zur Reduktion der o-Nitromandelsäure.

1. Allgemeiner Teil.

Über die Reduktion der o-Nitromandelsäure liegen bisher folgende Resultate vor:

Engler und Wöhrle[1]) haben aus der o-Nitromandelsäure, die sie aus dem Orthonitroacetophenondibromid mit Kalilauge erhalten haben, durch Reduktion eine Amidosäure erhalten, aus welcher durch Wasserabspaltung leicht Dioxindol entsteht.



Zur Reduktion der o-Nitromandelsäure wurde dieselbe nach G. Heller[2]) in der sechsfachen Menge 34prozentiger Essigsäure gelöst und langsam Zinkstaub eingetragen. Nach einiger Zeit wurde mit Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat im Vakuum bei 50° zur Trockne verdampft. Durch Extrahieren mit Alkohol oder auch sehr viel Benzol läßt sich Dioxindol kristallisiert erhalten.

In der Patentanmeldung K 32452[3]) ist ein Verfahren beschrieben, nach welchem durch Reduktion von o-nitromandelsauren Salzen mit der für die Nitrosostufe berechneten Menge fein verteilter Metalle bei Gegenwart von Chlorammonium und späterem Ansäuern eine Säure erhalten wird, welche beim Behandeln mit Alkalien in Anthroxansäure übergeht.

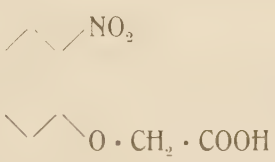
---

[1]) Berl. Ber. **20**, 2201 (1887).
[2]) Berl. Ber. **37**, 949 (1904).
[3]) Patentschriften-Sammlung der chemischen Zeitschrift Nr. 412.

Ferner ist durch Patentanmeldung K 31626[1]) ein Verfahren zur Darstellung einer neuen Verbindung aus der o-Nitromandelsäure geschützt. Schmilzt man diese Verbindung, so erhält man Isatin. Bessere Ausbeuten erhält man nach der Patentschrift, wenn man die Verbindung mit Mitteln behandelt, die einerseits wasserentziehend und andererseits umlagernd wirken. Solche Mittel sind zum Beispiel Essigsäureanhydrid oder wässrige Alkalien.

Es sei noch erwähnt, daß auch in anderen Fällen bei der Reduktion von o-Nitrosäuren nicht die primären Amidoverbindungen entstehen, sondern Ringschluß unter Wasserabspaltung erfolgt.

Nach Fritzsche[2]) ist die o-Nitrooxyphenylessigsäure



reduziert worden. Als Reduktionsmittel wurde in verdünnter Salzsäure gelöstes Zinnchlorür angewendet. Es entsteht durch die Einwirkung des Reduktionsmittels nicht o-Amidooxyphenylessigsäure, sondern ein Anhydrid derselben. Die Wasserabspaltung wird man sich in der Weise zu denken haben, daß ein Amidwasserstoffatom der wahrscheinlich nicht beständigen Amidosäure, mit dem Hydroxyl der Karboxylgruppe vereinigt, austritt. Ein ganz entsprechendes Verhalten finden wir bei der Phenylessigsäure, deren Orthonitroderivat ebenfalls bei der Reduktion ein Anhydrid liefert, das Oxindol.

Die in der Patentanmeldung K 31626 geschützte oben erwähnte Verbindung war in ihrer chemischen Zusammen-

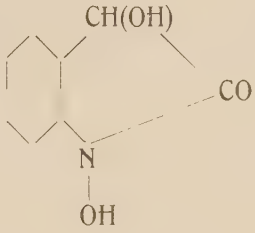
[1]) D. R. P. 184693. Patentschriften-Sammlung der chem. Zeitschrift Nr. 425.

[2]) J. pr. Chem. [2] **20**, 288.

setzung noch nicht mit Bestimmtheit aufgeklärt, sie wurde als Anhydrohydroxylaminomandelsäure bezeichnet.

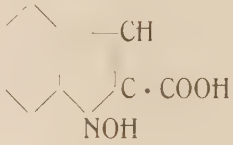
In der vorliegenden Arbeit ist nun die genaue Konstitution und chemische Zusammensetzung der Säure selbst, wie ihrer Derivate festgestellt worden.

Es hat sich ergeben, daß die Substanz als N-Oxydioxindol von der Formel



aufgefaßt werden muß.

Von Arnold Reissert[1]) sind nun ähnliche Verbindungen hergestellt worden, welche ebenfalls als Oxyderivate des dreiwertigen Stickstoffs aufgefaßt werden müssen, so zunächst die N-Oxyindolkarbonsäure

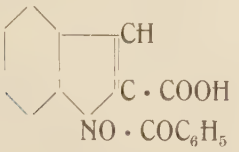


Diese Säure entsteht in guter Ausbeute, wenn man die o-Nitrobenzylmalonsäure mit einer wässrigen Lösung von 4 Mol. Natronhydrat $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde kocht.

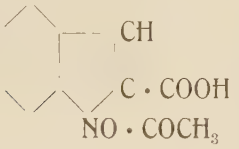
Als Derivate dieser N-Oxyindolkarbonsäure sind von Reissert dargestellt worden:

[1]) Berl. Ber. **29**, 646 (1896).

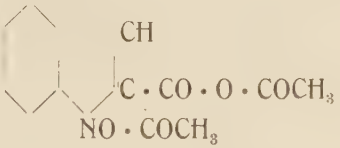
N-Benzoxy-α-indolkarbonsäure.



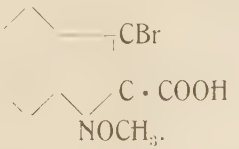
N-Acetoxy-α-indolkarbonsäure.



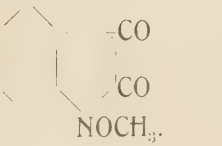
und deren Verbindung mit Essigsäureanhydrid.



β-Brom-n-methoxy-α-indolkarbonsäure.



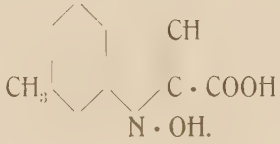
Ferner wurde bei der Oxydation der n-Methoxyindolkarbonsäure mit Chromsäure[1]) n-Methoxypseudoisatin erhalten.



[1]) Berl. Ber. **29**, 658 (1896).

Weiter gelang die Darstellung des Indoxins[1]), welches dem Indigo ähnlich konstituiert ist, aber NOH-Gruppen statt der NH-Gruppen enthält.

Bei der Reduktion der o-Nitro-p-methylphenylbrenztraubensäure mit Natriumamalgam entsteht, wie A. Reissert[2]) beschrieben, m-Methyl-n-oxindol-α-karbonsäure.



Was nun die von mir untersuchte, durch Reduktion der o-Nitromandelsäure erhaltene Substanz anbelangt, so hat sich aus folgendem ergeben, daß dieselbe als N-Oxydioxindol aufgefaßt werden muß: Zunächst darf man annehmen, daß bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak nur die Nitrogruppe verändert worden ist und, da die entstehende Verbindung ein Atom Sauerstoff mehr enthält als Dioxindol, so liegt es nahe zu vermuten, daß die Reduktion nicht so weit gegangen ist, wie gewöhnlich in saurer Lösung, daß vielmehr primär eine Hydroxylaminomandelsäure entstanden ist, welche dann unter Wasserabspaltung in N-Oxydioxindol übergeht.

Dem entspricht das Verhalten bei der Reduktion dieser Substanz mit Zinkstaub und Essigsäure; es entsteht zunächst Dioxindol, welches aber sehr leicht Sauerstoff aufnimmt und in Isatyd übergeht; diese Substanz wird somit als Endprodukt erhalten. Charakteristisch ist ferner das Verhalten gegen Fehlingsche Lösung. Während die von Reissert beschriebenen N-Oxyverbindungen dieses Reagens erst in der Wärme reduzieren, erfolgt der gleiche Vorgang hier schon in der Kälte und es ergibt sich daraus, daß die

[1]) Berl. Ber. **29**, 660 (1896).
[2]) Berl. Ber. **30**, 1052 (1897).

N-Oxyverbindungen noch echte cyklische Hydroxylaminderivate sind.

Von Interesse ist ferner der ausgesprochene amphotere Charakter des N-Oxydioxindols, welcher ebenfalls auf die N-Oxygruppe zurückzuführen ist. Gegenüber Alkali erweist sich die Substanz als eine einbasische Säure, die sich ziemlich scharf titrieren läßt. Aber ebenso prägnant sind ihre basischen Eigenschaften. Mineralsäuren gegenüber zeigt sie allerdings keine stark basischen Merkmale, da sie nur von konzentrierten Mineralsäuren leicht gelöst wird, ebenso wie das Dioxindol; aber sie wird schon in wässeriger Lösung von Essigsäureanhydrid acetyliert, auch läßt sie sich bei Gegenwart von Natriumacetat leicht benzoylieren. Von alkalischer Chamäleonlösung wird die Verbindung in Azoxybenzoesäure bei gewöhnlicher Temperatur übergeführt; dieselbe Substanz resultiert bei der Oxydation der von Reissert dargestellten N-Oxyindolderivate. Wie alle N-Oxykörper ist auch das N-Oxydioxindol auf die Dauer gegen verdünnte Natronlauge unbeständig und geht bei mehrtägigem Stehen unter Öffnung des Ringes, Sauerstoffübertragung und Wasserabspaltung in Isatinsäure über.

2. Experimenteller Teil.

III.

Darstellung des o-Nitromandelsäurenitrils.

Zur Darstellung wurden nach G. Heller[1]) 50 g Nitrobenzaldehyd mit 50,0 g Wasser übergossen, dann Bisulfitlösung (spez. Gew. 1,36) unter schwachem Erwärmen auf 35°—40° bis zur Lösung zugegeben. Hierauf wurde filtriert und weiter Bisulfit hinzugefügt, bis im Ganzen 200,0 g verbraucht waren. Beim Abkühlen erstarrt die Masse zum Kristallbrei, welcher unter Kühlung durch Eiswasser mit

[1]) Berl. Ber. **37**, 948 (1904).

einer Lösung von 35,0 g Cyankalium in 70,0 g Wasser versetzt wird, worauf zunächst klare Auflösung erfolgte. Bald aber fand Trübung und Abscheidung des kristallisierten Nitrils statt. Die Ausbeute betrug 38,0 g.

Das entstandene Produkt wurde durch Umkristallisieren aus Benzol gereinigt. Ebenso leicht kristallisiert die Substanz aus Chloroform auf Zusatz von Ligroin in langen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 95°.

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CN = C_8H_6O_3N_2.$$

IV.

Darstellung der o-Nitromandelsäure.

Durch Erwärmen des o-Nitromandelsäurenitrils mit konzentrierter Salzsäure geht das Nitril in Lösung und wird nach kurzer Zeit völlig in die Säure übergeführt, welche bei dem Abdampfen auf dem Wasserbade kristallisiert (neben Chlorammonium) zurückbleibt. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser wurde die Säure rein erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 140°. Aus 10 g angewandter Substanz wurde eine Ausbeute von 9,0 g erzielt.

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot COOH = C_8H_7O_5N.$$

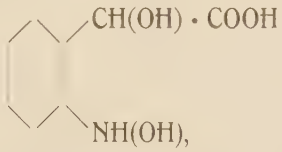
V.

Darstellung des N-Oxydioxindols.

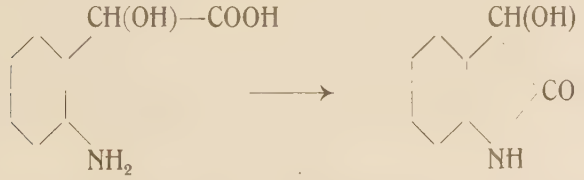
2,0 g o-Nitromandelsäure und 1,0 g Salmiak werden in 10 g Wasser und 5,0 g Ammoniak (15%) gelöst und nach und nach 2,0 g Zinkstaub eingetragen und zwar unter fortwährendem Umrühren. Sobald die Reaktion nachgelassen, die Reaktionsmasse sich wieder abgekühlt und das Gemisch noch ungefähr eine halbe Stunde auf einander reagiert hat, wird abfiltriert. Das Filtrat versetzt man so lange mit konzentrierter Salzsäure, bis Kongopapier gebläut wird und stellt die Lösung in Eiswasser. Hierbei

fallen zuweilen noch Spuren von unveränderter Nitromandelsäure aus, die dann sogleich abfiltriert werden müssen. Nun wird die klare Lösung am besten in einen evakuierten Exsikkator gestellt und einige Zeit stehen gelassen, um rascher und ohne Erwärmen eine konzentriertere Lösung zu erhalten. Die sich allmählich ausscheidenden derben Kristalle waren gelblich weiß und wurden aus Wasser umkristallisiert. Sie zeigten einen Schmelzpunkt, der bei 170°—171° lag.

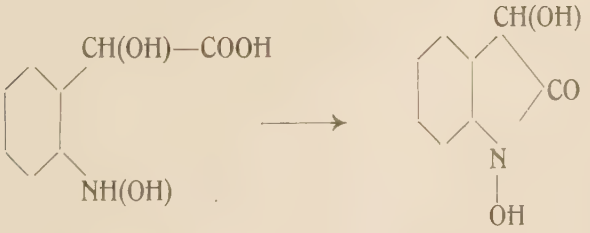
Bei der vorliegenden Darstellung entsteht vermutlich in erster Phase die Hydroxylaminomandelsäure



welche beim Ansäuern Wasser abspaltet. Bekanntlich geht die analoge o-Amidomandelsäure in Dioxindol über



sodaß es von vornherein wahrscheinlich war, daß hier N-Oxydioxindol vorliegt.



Die Substanz stellt unter dem Mikroskope kleine, farblose Kristalle dar, welche sich leicht in Aceton, Alkohol und heißem Eisessig, dagegen schwerer in Chloroform, Benzol, Äther und kaltem Wasser lösen und in Ligroin unlöslich sind. Aus heißem Wasser läßt sich die Verbindung umkristallisieren. Die basischen Eigenschaften der Verbindung sind nicht größer als die des Dioxindols; beide lösen sich nur in konzentrierter Salzsäure. Sie reduziert in wässeriger Lösung schon in der Kälte Fehlingsche Lösung.

0,1452 g Substanz ergab 0,3091 g CO_2 und 0,0546 g H_2O.
0,1441 g Substanz ergab 10,6 ccm feuchten Stickstoff (18,5° und 764 mm).

$C_8H_7O_3N$.

Ber. C 58,18 H 4,24 N 8,48
Gef. C 58,05 H 4,15 N 8,52.

Bei der nun folgenden Molekulargewichtsbestimmung wurde die Siedemethode gewählt und als Lösungsmittel Aceton genommen.

Lösungsmittel: 11 g Aceton. K = 17,1.

Eingestellt	δ	Substanz	Molekulargewicht	
			Gef.	Ber.
1,905	0,120	0,1535	199	165
	0,195	0,2425	193	
	0,300	0,3669	190	

Vielleicht erfolgt in der Lösung eine Öffnung des Ringes, wodurch sich die höheren Werte erklären ließen.

Die Substanz hat neben schwach basischen auch ausgesprochen saure Eigenschaften und ließ sich infolgedessen titrieren.

Bei der angewandten Substanzmenge von 0,1352 g waren 8,8 ccm $^1/_{10}$ n Natronlauge zur Lösung erforderlich, woraus sich ein Molekulargewicht von 154 berechnet,

während es nach der oben angegebenen Formel 165 sein soll. Da sich die Substanz aber durch Natronlauge schon in der Kälte verändert, wie später näher beschrieben wird, so kann man auch bei der Titration ein genaues Resultat nicht erzielen.

VI.

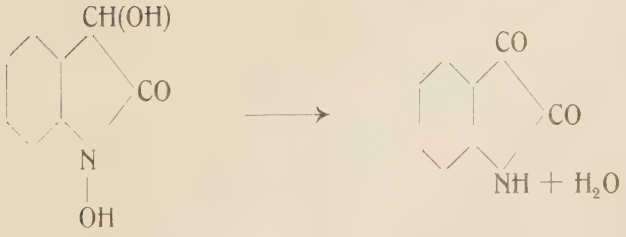
Einwirkung von Natronlauge in der Kälte auf N-Oxydioxindol.

Zu diesem Zwecke wurden 3,0 g Substanz unter Kühlung in Natronlauge gelöst und die Flüssigkeit 60 Stunden stehen gelassen. Dieselbe blieb zuerst gelb, färbte sich beim Stehen jedoch rötlich braun. Beim Zusatz von konzentrierter Salzsäure nahm die rote Färbung noch zu, und nach kurzer Zeit schied sich eine rote Kristallmasse aus, welche aus Isatin und Anthroxansäure bestand. Zur Trennung dieser beiden Körper wurde der Kristallbrei mit wenig Alkohol digeriert, wobei eine fast farblose Masse in Lösung ging. Der Rückstand, der aus Wasser umkristallisiert wurde, bestand aus Isatin und zeigte einen Schmelzpunkt, der bei 200°—201° lag.

0,1478 g Substanz ergab 12,6 ccm feuchten Stickstoff (20° und 765 mm).

$C_8H_5O_2N$.

Ber. C 65,30 H 3,4 O 9,52
Gef. C — H — N 9,81.



Die Ausbeute aus drei Gramm angewandter Substanz betrug an Isatin 2,25 g.

Das alkoholische Filtrat wurde nun mit Wasser versetzt und nach dem Abdampfen des Alkohols schied sich beim Erkalten eine weißliche Kristallmasse aus, welche aus Wasser umkristallisiert, Anthroxansäure darstellte, deren Schmelzpunkt bei 200° lag.

Gegenüber dem oben angegebenen Isatin war die Ausbeute an Anthroxansäure nur sehr gering; dieselbe betrug 0,2 g.

Aus folgenden quantitativen Versuchen geht nun hervor, daß stets mehr Isatin gebildet wird, wenn eine größere Menge Natronlauge zugegen ist. Bei berechneter Menge Natronlauge wird nur (siehe Nr. IV) Anthroxansäure gebildet.

Nr. I 0,5 g Subst. wurden in 5 ccm n. NaOH kalt gelöst
Nr. II 0,5 g „ „ „ 7,5 „ „ „ „
Nr. III 0,5 g „ „ „ 10 „ „ „ „
Nr. IV 0,5 g „ „ „ 3 „ „ „ „

und dieser letzte Versuch noch mit 5,0 g Wasser versetzt. Nach 60stündigem Stehen mit Salzsäure angesäuert, war die Ausbeute folgende:

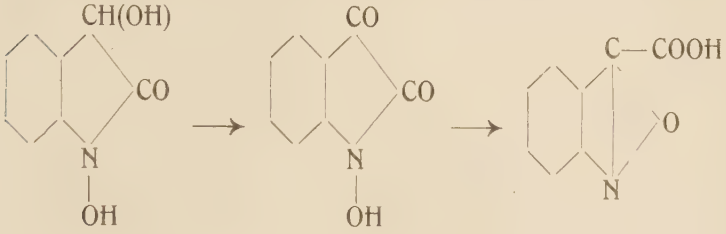
	an Isatin	an Anthroxansäure
Nr. I	0,375	0,035
Nr. II	0,38	0,03
Nr. III	0,38	0,01
Nr. IV	—	0,15

Es ergibt sich somit, daß die Bildung der Anthroxansäure eine Nebenreaktion ist, die in folgender Weise zu erklären sein dürfte.

Wie G. Heller[1]) gezeigt hat, absorbiert Dioxindol in wässeriger Lösung leicht Sauerstoff und geht dabei in Isatyd über, einer molekularen Verbindung von einem Molekül Dioxindol und einem Molekül Isatin. In ähnlicher

[1]) Berl. Ber. **37**, 943 (1904).

Weise nimmt das N-Oxydioxindol beim Lösen in Alkali auch allmählich Sauerstoff auf und geht dabei in n-Oxyisatin über; diese Substanz lagert sich aber, wie G. Heller[1]) fand, in alkalischer Lösung in Anthroxansäure um. Die Nebenreaktion entspricht demnach folgendem Schema:



VII.

Oxydation des N-Oxydioxindols mit Kaliumpermanganat.

0,5 Substanz wurde in wenig Natronlauge und Wasser aufgelöst und mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumpermanganat in Wasser versetzt. Die Reaktion darf jedoch nicht zu stürmisch vor sich gehen. Zum Schluß wurde noch auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Lösung dauernd violett gefärbt blieb. Nach Hinzufügen von einigen Tropfen Alkohol wurde filtriert, die klare Lösung auf dem Wasserbade bis auf ein Drittel eingedampft und mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Die nach mehrstündigem Stehen ausgeschiedenen Kristalle zeigten einen Schmelzpunkt, der bei 220° lag, waren in heißem Wasser löslich und erwiesen sich als Azoxybenzoesäure. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung dieses Produktes mit Phenylhydrazin entstand das charakteristische Phenylhydrazinsalz vom Schmelzpunkte 160°. Die hieraus wiedergewonnene freie Säure zeigte jetzt den richtigen Schmelzpunkt der Azoxybenzoesäure.

[1]) Berl. Ber. **39**, 2345 (1906).

Die Bildung entspricht der Beobachtung von Reissert[1]), daß bei der Oxydation von N-Oxyindolkarbonsäure mit alkalischer Chamäleonlösung dieselbe Säure entsteht.

$$HOOC \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\diagdown \, \diagup \atop O}{N - N} \cdot C_6H_4 \cdot COOH = C_{14}H_{10}N_2O_5.$$

VIII.

Acetylieruug des N-Oxydioxindols.

Nach mehreren Versuchen erzielte man nach folgender Methode die besten Resultate:

1,0 g Substanz wurde in der Wärme in 10,0 g Wasser gelöst und nach dem Abkühlen mit 2,0 g Essigsäureanhydrid versetzt. Die Lösung blieb zuerst ganz klar, dann aber schieden sich ziemlich rasch besonders nach dem Reiben mit einem Glasstabe kleine Würfel ab. Wird das entstandene Produkt nun aus Wasser umkristallisiert, so geht dasselbe zum Teil in Isatin über, bei längerem Kochen ist diese Umwandlung vollständig. Löst man dagegen die Substanz in Benzol, so scheiden sich auf Zusatz von Petroläther weißliche Kristalle ab, welche ungefähr bei 100° sich rot färben und einen Schmelzpunkt von 124°—125° besitzen. Sie sind leichtlöslich in Aceton und Eisessig, mäßig leicht in Chloroform, Alkohol und Äther, dagegen schwerer in Benzol. In Natronlauge lösen sich dieselben mit violettgrünlicher, in Sodalösung mit roter Farbe und gehen bei längerem Stehen in letzterer Lösung schon in der Kälte in Isatinsäure über. Fast unlöslich ist die Substanz in Ligroin und Petroläther.

0,1409 g Substanz ergab 0,3000 g CO_2 und 0,0577 g H_2O.
0,1822 g Substanz ergab 11,1 ccm feuchten Stickstoff
(747 mm und 16°).

---

[1]) Berl. Ber. **29**, 656 (1896).

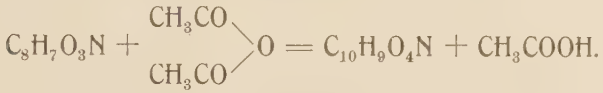
$C_{10}H_9O_4N$.

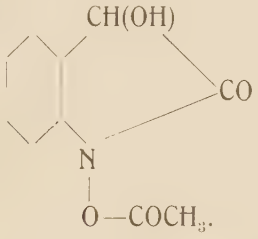
Ber. C 57,97 H 4,34 N 6,76
Gef. C 58,06 H 4,59 N 6,97.

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes dieser erhaltenen Substanz erwies sich die Gefriermethode als anwendbar und als Lösungsmittel wurde Eisessig genommen und 19,0 g angewandt. K = 39.

Eingestellt	Substanz	δ	Molekulargewicht	
			Ber.	Gef.
3,32	0,1429	0,159	207	184
	0,1840	0,206		183

Wie man aus den Analysen ersieht, ist nur eine Acetylgruppe in die Verbindung eingetreten.





IX.

Benzoylierung des N-Oxydioxindols.

1,0 g Substanz und 2,0 g Natriumacetat wurden in warmem Wasser gelöst und nach dem Abkühlen mit 2,0 g Benzoylchlorid unter kräftigem Umschütteln versetzt. Das Benzoylchlorid tritt sofort in Reaktion und es bildet sich eine weichliche, amorphe Masse, die erst allmählich hart

wird. Nach dem Zerreiben wird sie mit essigsaurer Natriumlösung und dann mit wenig Sodalösung geschüttelt, damit die nebenher entstandene Benzoesäure in Lösung gebracht wird. Nach dem Trocknen wird die Substanz in wenig Aceton gelöst und mit Petroläther versetzt, worauf sie sich nach einiger Zeit kristallinisch ausscheidet. Nach zweimaligem Umkristallisieren zeigte das Produkt einen Schmelzpunkt von 124°. Dasselbe ist leicht löslich in Aceton und Chloroform, mäßig leicht in Alkohol und Eisessig, dagegen schwer löslich in Benzol und unlöslich in Sodalösung und Ligroin.

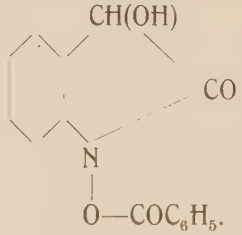
0,1731 g Substanz ergab 7,8 ccm feuchten Stickstoff (739 mm und 14°).

$C_{15}H_{11}O_4N$.

Ber. C — H — N 5,20
Gef. C — H — N 5,15.

Wie zu erwarten war, ist auch hier nur eine Benzoylgruppe in die Verbindung eingetreten.

$$C_9H_7O_3N + C_6H_5COCl = C_{15}H_{11}O_4N + HCl.$$



X.

Reduktion des N-Oxydioxindols.

5,0 g Substanz wurden in 40,0 g Eisessig warm gelöst und die abgekühlte Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur in einem mit Bunsenventil geschlossenen Erlenmeyer mit Zinkstaub geschüttelt; es wurden jetzt 5 ccm Wasser zugegeben und drei Stunden auf dem Wasserbade weiter

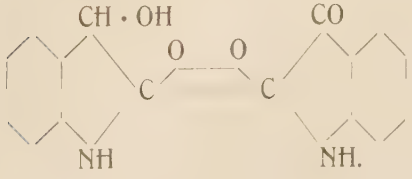
erhitzt. Die nun klar gewordene Flüssigkeit hatte eine schwach rötliche Färbung angenommen. Nach dem Abfiltrieren des überschüssigen Zinks wird die Lösung mit der doppelten Menge Wasser verdünnt, heiß mit Schwefelwasserstoff gesättigt und das vom Schwefelzink befreite Filtrat im Vakuum bei 50° zur Trockne verdampft. Der harzige Rückstand wurde mit Alkohol herausgelöst. Nach 3-4tägigem Stehen im Eisschrank schied sich eine gelblichweiße Masse aus, welche nach einmaligem Auskochen mit Alkohol einen Schmelzpunkt von 224° zeigte. Nach weiterem Auskochen mit Alkohol zeigt das Produkt die Eigenschaften des reinen Isatyds, welches ganz weiß aus Dioxindol erhältlich ist.

Es ergibt sich somit, daß bei der Reduktion von N-Oxydioxindol Dioxindol entsteht, welches dann durch freiwillige Oxydation in Isatyd übergeht. Das entstandene Isatyd wird von den gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum aufgenommen: von Dimethylanilin wird es beim Erhitzen gelöst und kristallisiert in Schuppen aus, die aber wieder gelblich gefärbt sind. Isatyd sintert sehr langsam oberhalb 230° und schmilzt gegen 245° unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung.[1]) In Alkali löst sich die Verbindung langsam auf und scheidet nach dem Ansäuern mit Salzsäure allmählich Isatin aus.

0,1394 g Substanz ergab 9,22 ccm feuchten Stickstoff (15° und 751 mm).

$C_{16}H_{12}N_2O_4$.

Ber. C — H — N 9,46
Gef. C — H — N 9,22.



[1]) G. Heller, Berl. Ber. **37**, 943 (1904).

XI.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf N-Oxydioxindol.

1,0 g Substanz wurde in der Wärme in 5,0 g Wasser gelöst und nach dem Abkühlen mit 3,0 g Phenylhydrazin, welches mit 2,0 g 50%iger Essigsäure vermischt war, versetzt. Bei dem nun folgenden zweistündigen Erwärmen in Wasser von 50° wurde die Lösung zunächst ganz klar, während sich nach und nach ein kristallinischer Niederschlag abschied, der nach dem Erkalten abfiltriert wurde. Wäscht man diesen Niederschlag sogleich mit Chloroform aus, so gehen anhaftende gelbe Substanzen in Lösung und die Verbindung erscheint bedeutend heller. Nach dem Umkristallisieren aus Chloroform schmolz die gelblichweiße Substanz bei 229° und zeigte unter dem Mikroskop büschelförmige, verwachsene Blätter und Spieße. Sie waren leicht löslich in Aceton, heißem Essigester und 75%iger Essigsäure, mäßig leicht in heißem Chloroform, schwerer löslich in Alkohol, Ligroin, Äther, Benzol und Petroläther, während sie in Wasser und Alkalien unlöslich waren. (Trotz noch so häufigen Umkristallisierens war das entstandene Produkt nicht ganz einheitlich zu erhalten.) Die Ausbeute betrug aus 1,0 g angewandter Substanz 1,3 g.

0,1586 g Substanz ergab 0,4275 g CO_2 und 0,0783 g H_2O,
0,0856 g Substanz ergab 15,9 ccm feuchten Stickstoff (744 mm und 17°).

$C_{20}H_{17}N_5$.

Ber.	C 73,39	H 5,20	N 21,40
Gef.	C 73,51	H 5,53	N 21,10.

Die Substanz würde sonach die Zusammensetzung des noch unbekannten Isatinosazons haben, doch deutet ihre geringe Färbung auf eine andere Konstitution hin, die sich jedoch nicht ermitteln ließ.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Aceton wurden folgende Werte erzielt:

Aceton 12,0. K = 17,1.

Eingestellt	Substanz	δ	Molekulargewicht	
			Ber.	Gef.
1,686	0,1332	0,083	327	228
	0,2628	0,179		209

Beim Versetzen einer Lösung der Substanz mit Quecksilberoxyd trat keine Oxydation ein. Wurde das Produkt mit Salzsäure erwärmt, so spaltet es Phenylhydrazin ab, doch bildet sich hierbei das Ausgangsmaterial nicht zurück. Bei einem Versuche im Bombenrohr bei 140° trat teilweise Zersetzung ein.

Läßt man dagegen Phenylhydrazin in der Kälte auf N-Oxydioxindol einwirken, so tritt ebenfalls eine Reaktion ein. Nach mehrtägigem Stehen wurde der Niederschlag ausgekocht, damit etwa vorhandenes N-Oxydioxindol im Wasser gelöst blieb. Ein Teil des Niederschlages löste sich in der Wärme in Petrolbenzin und schied sich in der Kälte wieder aus. Der Schmelzpunkt lag bei 210° und schienen diese Kristalle Isatinphenylhydrazon zu sein. Der zurückgebliebene Teil zeigte einen Schmelzpunkt, der bei 173° lag. Einer näheren Untersuchung wurden diese Produkte aber nicht unterzogen.

XII.

Reduktion des aus N-Oxydioxindol mit Phenylhydrazin entstandenen Produktes.

Durch die Reduktion des mit Phenylhydrazin erhaltenen Produktes hoffte man Aufschluß über die Zusammensetzung zu erhalten.

Zur Reduktion wurden 3,0 g Substanz in 30,0 g Eisessig gelöst, allmählich mit Zinkstaub versetzt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die filtrierte Lösung wurde mit der doppelten Menge Wasser versetzt

und Schwefelwasserstoff eingeleitet; das Filtrat wurde im Vakuum bei 50° zur Trockne eingedampft. Nach einigen Tagen war die übrig gebliebene dunkle Masse kristallinisch geworden und wurde durch Umkristallisieren aus Benzol in mikroskopischen weißen büschelförmigen Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 153°. Die Substanz ist leichtlöslich in Alkohol, heißem Benzol und Ligroin, mäßig leicht in Chloroform und Aceton, dagegen unlöslich in Äther.

0,0720 g Substanz ergab 9,8 ccm feuchten Stickstoff (746 mm und 19,5°).

0,1348 g Substanz ergab 0,2971 g CO_2 und 0,0955 g H_2O.

C 60,10 H 7,94 N 15,31 O 16,65.

Aus diesen Zahlen ließ sich keine Beziehung zum Ausgangsmaterial ermitteln.

XIII.

Einwirkung von Hydrazinsulfat auf N-Oxydioxindol bei Gegenwart von Natriumacetat.

5,0 g N-Oxydioxindol werden in 50,0 g Wasser gelöst und mit 10,0 g Hydrazinsulfat und 20 g Natriumacetat, ebenfalls in 50,0 g Wasser gelöst, versetzt und fünf Stunden bei einer Temperatur von 50° erwärmt. Die Lösung, die zuerst klar war, trübte sich allmählich, und es entstand ein kristallinischer, gelber Niederschlag, der aus Ligroin umkristallisiert wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 247°.

Die Substanz stellt ein gelbes, leichtes Pulver dar, das unter dem Mikroskop feine kurze Nadeln zeigt. Es ist leichtlöslich in heißem Alkohol, mäßig leicht in heißem Ligroin, Aceton, Äther und Chloroform, dagegen unlöslich in Wasser, Sodalösung, Natronlauge und niedrig siedendem Petroläther. Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure geht die Substanz in Lösung und wird farblos. Beim Erkalten

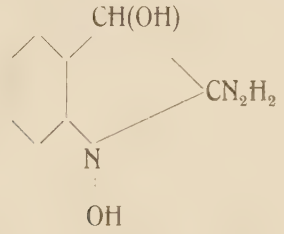
scheiden sich dann weiße Kristalle ab, die das salzsaure Salz darstellen, welches bei der Schmelzpunktsbestimmung Salzsäure verliert und bei 247° schmilzt. Versetzt man die salzsauren Kristalle mit einigen Tropfen Wasser, so werden dieselben wieder gelb und schmelzen ebenfalls bei 247°.

0,1625 g Substanz ergab 0,3178 g CO_2 und 0,0776 g H_2O.
0,0672 g Substanz ergab 13,6 ccm feuchten Stickstoff (764 mm und 18°).

$C_8H_9O_2N_3$.

Ber. C 53,63 H 5,02 N 23,46
Gef. C 53,33 H 5,35 N 23,49.

$$C_8H_7O_3N + N_2H_4H_2SO_4 + 2CH_3COONa$$
$$= C_8H_9O_2N_3 + 2CH_3COOH + Na_2SO_4 + H_2O.$$



demnach ist nur eine Hydrazingruppe unter Austritt von Wasser eingetreten.

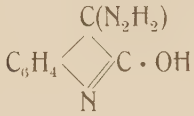
Nach der Filtration der eben beschriebenen Substanz wurde die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Hierbei schied sich eine dunkelgefärbte, gelbliche Masse aus, die einen Schmelzpunkt von 215° zeigte; dieselbe wurde nun mit viel Wasser gekocht und heiß filtriert. Das Filtrat trübte sich bald und es schieden sich gelb gefärbte Nadeln aus. Nach nochmaligem Umkristallisieren zeigten die Kristalle einen Schmelzpunkt, der bei 217° lag. Die erhaltene Substanz ist sehr schwer löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, mäßig leicht in Säuren

und Alkalien. Sie zeigte dieselben Eigenschaften wie Hydrazoisatin[1]). Auch der Schmelzpunkt einer Mischung der beiden Substanzen zeigte keine Erniedrigung. Bei der folgenden Stickstoffbestimmung wurden die richtigen Werte gefunden.

0,1005 g Substanz ergab 22,3 ccm feuchten Stickstoff (17° und 764 mm).

$C_8H_7N_3O$.

Ber. C — H — N 26,08
Gef. C — H — N 25,89.



Die nach dem Kochen mit Wasser übriggebliebene Masse zeigte nach dem Umkristallisieren aus Ligroin einen Schmelzpunkt, der bei 247° lag. Es war also noch das erstbeschriebene Produkt.

[1]) Berl. Ber. **22,** 2162 (1889); J. pr. Chem. **44,** 188.

Zusammenfassung des zweiten Teiles.

1. Bei der Reduktion von o-Nitrobenzoesäure mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Benzidindikarbonsäure neben Azoxybenzoesäure.

2. Bei der Reduktion der o-Nitromandelsäure mit Zinkstaub und Ammoniak geht die Reaktion nicht so weit wie mit Zinkstaub und Essigsäure; es bildet sich primär Hydroxylaminomandelsäure, welche durch Wasserabspaltung in N-Oxydioxindol übergeht.

3. Diese Verbindung verhält sich wie ein cyklisches Hydroxylaminderivat; sie reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte.

4. Die N-Oxygruppe ist ausgesprochen amphoter; sie läßt sich wie eine einbasische Säure titrieren und ist außerdem gegen starke Mineralsäuren schwach basisch.

5. Die wässerige Lösung der Substanz kann durch Essigsäureanhydrid acetyliert werden und gibt mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat ein Benzoylderivat.

6. Durch alkalische Permanganatlösung wird die Verbindung in der Kälte zu Azoxybenzoesäure oxydiert.

7. Bei mehrtägigem Stehen mit verdünntem Alkali wird die Substanz zu Isatinsäure umgelagert, nebenher entsteht durch Sauerstoffaufnahme Anthroxansäure.

8. Bei der Einwirkung von Hydrazin entsteht außer Hydrazoisatin eine Verbindung, welche das Hydrazon des N-Oxydioxindols zu sein scheint.

9. Phenylhydrazin bewirkt in essigsaurer Lösung bei 50° die Bildung einer Substanz, welche die Zusammensetzung des noch unbekannten Isatinosazons zeigt, aber farblos ist und bei der Spaltung kein Isatin liefert.

Lebenslauf.

Ich, Julius Sölling, evangelischer Konfession, wurde am 11. Dezember 1878 als Sohn des Kaufmanns Ludwig Sölling in Essen (Ruhr) geboren, besuchte daselbst die Vorschule und das Königl. Gymnasium bis Untertertia, sodann aber das Königl. Gymnasium zu Duisburg, wo ich Ostern 1896 das Examen zum einjährig-freiwilligen Dienst ablegte. Während der nächsten drei Jahre war ich als Apothekerlehrling in Düsseldorf tätig, bestand dort das Gehilfen-Examen und konditionierte hierauf drei Jahre als Gehilfe. Im November 1902 bezog ich die Universität Leipzig, erlangte 1904 die Approbation als Apotheker und bestand in den beiden folgenden Semestern das für Chemiker vorgeschriebene Verbandsexamen.